

**PHOTOSENSITIVE IMAGE FORMING MATERIAL FOR INFRARED LASER**

Patent Number: JP11218914  
Publication date: 1999-08-10  
Inventor(s): KAWACHI IKUO  
Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP11218914  
Application Number: JP19980322334 19981112  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03F7/032; B41N1/14; G03F7/00; G03F7/004  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the positive image forming material for infrared laser improved in the image forming performance of a recording layer and superior in printing resistance and good in the stability of sensitivity against the concentration of a developing solution.

**SOLUTION:** This image forming material is formed by successively laminating, on a support, (A) a layer containing  $\geq 50$  wt.% a copolymer comprising structure units derived from at least one of monomers (a-1)-(1-3) as a copolymer component in an amount of  $\geq 10$  mol.%, and (B) a layer containing a resin having phenolic hydroxyl groups an soluble in an alkaline aqueous solution in an amount of  $\geq 50$  weight %, and the layer (B) contains a compound generating heat by light absorption. The above monomer is selected from the monomer (a-1) having a sulfonamide group whose N atom combines to at least one H atom and the one (a-2) having an active imino group represented by the formula and the one (a-3) selected from acrylamide, acrylate, hydroxystyrene, and the like having phenolic hydroxyl groups.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-218914

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
G 0 3 F 7/032		G 0 3 F 7/032	
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/004	5 0 5	7/004	5 0 5
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 18 頁)			

(21) 出願番号	特願平10-322334	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成10年(1998)11月12日	(72) 発明者	河内 幾生 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-313778	(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外3名)
(32) 優先日	平9(1997)11月14日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

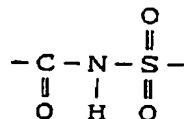
(54) 【発明の名称】 赤外線レーザー用感光性画像形成材料

(57) 【要約】

【課題】 記録層の画像形成性を改善し、耐刷性に優れ、現像液の濃度に対する感度の安定性の良好な赤外線レーザー用ポジ型画像形成材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に、(A) モノマー (a-1) ~ (a-3) の少なくとも1つを共重合成分として10モル%以上含む共重合体を50重量%以上含有する層と、(B) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂を50重量%以上含有する層とが順次積層され、前記(B)層に、光を吸収して発熱する化合物を含有することを特徴とする。モノマーは、(a-1) 窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基を有するモノマー、(a-2) 下記式で表される活性イミノ基を有するモノマー、(a-3) フェノール性水酸基を有するアクリルアミドアクリル酸エステル、ヒドロキシスチレン等から選択されるモノマー、から選択される。

【化1】



## 【特許請求の範囲】

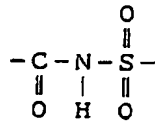
【請求項 1】 支持体上に、(A) 以下のモノマー (a-1) ~ (a-3) のうち少なくとも 1 つを共重成分として 10 モル % 以上含む共重合体を 50 重量 % 以上含有する層と、

(a-1) 1 分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの酸素原子が結合したスルホンアミド基を有するモノマー、

(a-2) 1 分子中に、下記式で表される活性イミノ基を有するモノマー、

【0001】

【化 1】



【0002】 (a-3) フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びヒドロキシスチレンから選択されるモノマー、(B) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂を 50 重量 % 以上含有する層と、

が順次積層され、

且つ、少なくとも該 (B) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂を 50 重量 % 以上含有する層に、光を吸収して発熱する化合物を含有する、ことを特徴とする赤外線レーザ用感光性画像形成材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像形成材料に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザ用感光性画像形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムが注目され、種々の技術が開発されている。特に、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザ・半導体レーザは高出力かつ小型の物が容易に入手できる様になり、これらはデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、非常に有用である。

【0003】 従来公知のダイレクト製版用の赤外線レーザ用ポジ型平板印刷版材料においては、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂が用いられている。例えば、特開平 7-285275 号公報において、ノボラック樹脂等のフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂に、光を吸収し熱を発生する物質と、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等を添加した画像形成材料が提案されてい

る。これらの画像形成材料では、画像部ではオニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、アルカリ水溶液可溶性樹脂の溶解阻止剤として働き、非画像部では熱により分解して溶解阻止能を発現しなくなり、現像により除去され得るようになって、画像を形成する。このような画像形成材料では、オニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、可視領域に光吸収域 (350 ~ 500 nm) を有するため、取扱い場所は黄色燈下に制限されるという不便があった。さらに、オニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、アルカリ水溶液可溶性高分子化合物や光を吸収し熱を発生する物質と必ずしも相溶性が良好ではなく、均一の塗布液を調製するのが困難であり、均一で安定した画像形成材料を得難いという問題があった。

【0004】 また、特公昭 46-27919 号等のように、感光性の化合物を使用せず、ノボラック樹脂等によって画像形成を行う例もあるが、ノボラック樹脂自体は耐溶剤性が低く、クリーナーなどの使用により耐刷性が低下したり、UV インクによる印刷ができない等の問題があった。さらに、感光性の化合物を併用せずノボラック樹脂を用いると現像ラチチュードが極めて悪いという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、アルカリ水溶液可溶性高分子化合物を用いた記録層の画像形成性の低さを改善し、取扱い場所に制限がなく、耐刷性に優れ、かつ現像液の濃度に対する感度の安定性、即ち現像ラチチュードの良好なダイレクト製版用の赤外線レーザ用画像形成材料を提供することである。

【0006】

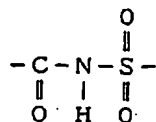
【課題を解決するための手段】 本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、アルカリ水可溶性高分子化合物を用いて、特定の層構成を形成することにより、白色灯下でも使用可能であり、現像ラチチュードが大幅に改善される感光性画像形成材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明の赤外線レーザ用感光性画像形成材料は、支持体上に、(A) 以下のモノマー (a-1) 1 分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの酸素原子が結合したスルホンアミド基を有するモノマー、(a-2) 1 分子中に、下記式で表される活性イミノ基を有するモノマー、(a-3) フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びヒドロキシスチレンから選択されるモノマー、のうち少なくとも 1 つを共重成分として 10 モル % 以上含む共重合体を 50 重量 % 以上含有する層 (以下、適宜、この層を (A) 層と称する) と、(B) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂を 50 重量 % 以上含有する層 (以下、適宜、この層を (B) 層と称する) と、が順次積層され、且つ、少なくとも該 (B) フェノール性水酸基を有する

アルカリ水溶液可溶性樹脂を 50 重量%以上含有する層に、光を吸収して発熱する化合物を含有する、ことを特徴とする。

【0008】

【化2】



【0009】本発明においては、感光層を 2 層構造とし、支持体に近い側に、(A) (a-1) 1 分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基を有するモノマー（以下、適宜、スルホンアミド基を有するモノマーと称する）、(a-2) 1 分子中に、前記式で表される活性イミノ基を有するモノマー（以下、適宜、イミノ基を有するモノマーと称する）、(a-3) フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びヒドロキシステレンから選択されるモノマー（以下、適宜、フェノール性水酸基を有するモノマーと称する）、のうち少なくとも 1 つのモノマーを共重合成分として 10 モル%以上含む共重合体を 50 重量%以上含有する層を形成することにより、耐刷性、耐溶剤性に優れた中間層が形成されることになる。さらに、その上に (B) フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂を 50 重量%以上含有する層を形成するが、この層には光を吸収して発熱する化合物を含有する。このノボラック樹脂に代表されるアルカリ水溶液可溶性樹脂は光を吸収して発熱する化合物との相互作用が強く、露光による画像形成の際の感度が高く、また、未露光部の現像抑制効果が高いので広い現像ラチチュードが実現できる。

【0010】また、支持体近傍では、光を吸収して発熱する化合物による発熱が、露光部分の感光層の温度が反応を起こすに足る領域まで上昇する前に高い熱伝導度を有する支持体へと分散され、現像が効率よく行われぬ虞もあるが、本発明の画像形成材料においては、前記した中間層に当たる (A) 層が (B) 層と支持体との間に

存在することから、(B) 層における光を吸収して発熱する化合物の発熱が支持体へと拡散することなく、効率よく現像に使用できるため、感度及び現像ラチチュードの向上が著しい。

【0011】本発明においては、前記したように感光層として 2 層構造を採用したことにより、(B) 層におけるアルカリ水溶液可溶性樹脂と光を吸収して発熱する化合物との相互作用により、良好な画像形成が可能となる。これにより、オニウム塩、キノンジアジド化合物類等の、可視領域に光吸収域 (350 ~ 500 nm) を有する化合物の添加を必須としないため、白色灯下でも使用でき、取扱い場所は黄色燈下に制限されるという不便がない。また、オニウム塩、キノンジアジド化合物類等の如き熱分解反応を用いずに画像形成することが可能なため、熱が画像形成に効率良く利用され、現像ラチチュードが驚異的に良化する。

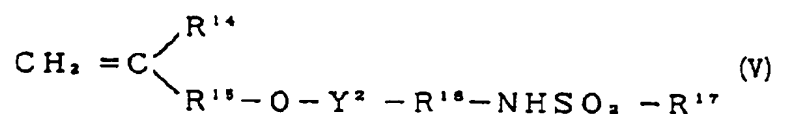
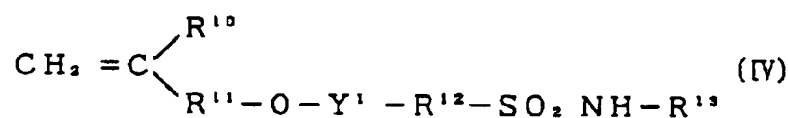
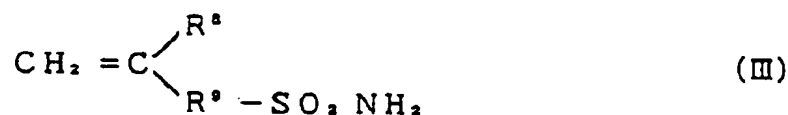
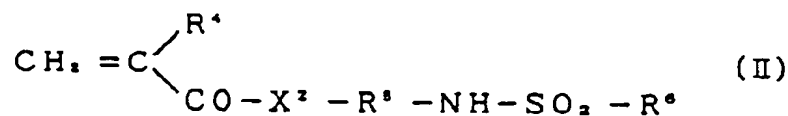
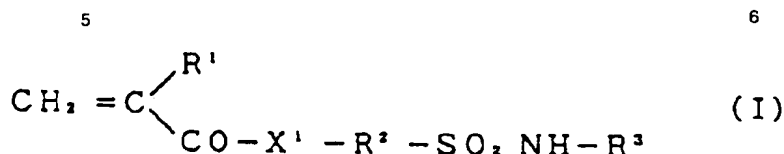
【0012】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明において (A) 層の形成に使用されるアルカリ水溶液可溶性高分子化合物は、(a-1) スルホンアミド基を有するモノマー、(a-2) 活性イミノ基を有するモノマー、(a-3) フェノール性水酸基を有するモノマーのいずれかの少なくとも一つを共重合成分として 10 モル%以上含む共重合体（以下、「特定の共重合体」という。）を 50 重量%以上含有するものである。

【0013】(a-1) スルホンアミド基を有するモノマーとしては、1 分子中に、窒素原子上に少なくとも一つの水素原子が結合したスルホンアミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。その中でも、アクリロイル基、アリル基、またはビニロキシ基と、置換あるいはモノ置換アミノスルホン基または置換スルホンイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式 (I) ~ (V) で示される化合物が挙げられる。

【0014】

【化3】



【0015】式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  はそれぞれ  $-\text{O}-$  又は  $-\text{NR}^7-$  を示す。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$  はそれぞれ水素原子又は  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{16}$  はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1~12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^{13}$  は水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1~12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{17}$  は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数 1~12 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を示す。 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{14}$  は水素原子又は  $-\text{CH}_3$  を表す。 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{15}$  はそれぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数 1~12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$  はそれぞれ単結合または  $-\text{CO}-$  を表す。

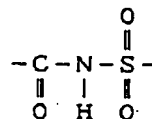
【0016】具体的には、 $m$ -アミノスルホニルフェニルメタクリレート、 $N$ -( $p$ -アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0017】(a-2) 活性イミノ基を有するモノマーとしては、1 分子中に、下記の式で表される活性イミノ基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する

低分子化合物からなるモノマーが挙げられる。

【0018】

【化 4】



【0019】このような化合物としては、具体的には、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホニル)メタクリルアミド、 $N$ -( $p$ -トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0020】(a-3) に該当するモノマーとは、それぞれフェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、またはヒドロキシスチレンからなるモノマーである。このような化合物としては、具体的には、 $N$ -(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、 $N$ -(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、 $o$ -ヒドロキシフェニルアクリレート、 $m$ -ヒドロキシフェニルアクリレート、 $p$ -ヒドロキシフェニルアクリレート、 $o$ -ヒドロキシフェニルメタクリレート、 $m$ -ヒドロキシフェニルメタクリレート、 $p$ -ヒドロキシフェニルメタクリレート、 $o$ -ヒドロキシスチレン、 $m$ -ヒドロキシスチレン、 $p$ -ヒドロキシスチレン等を好適に使用すること

ができる。

【0021】本発明の感光性画像形成材料において支持体に隣接して形成される(A)層に用い得るアルカリ水可溶性共重合体は、前記(a-1)から(a-3)のうち少なくとも一つを共重成分として10モル%以上含んでいることを要し、20モル%以上含むものがより好ましい。共重成分が10モル%より少ないと、露光後もアルカリ現像液への溶解性が低いため感度低下し、この共重成分を用いる場合の利点である耐刷性及び感度向上の効果が不充分となる。

【0022】また、この共重合体には、前記(a-1)から(a-3)及び後述するフェノール性水酸基を有するモノマー以外の他の共重成分を含んでもよい。

【0023】他の共重成分としては、例えば、下記(1)～(12)に挙げるモノマーを用いることができる。

(1)例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたは2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、およびメタクリル酸エステル類。

(2)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3)メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(4)アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド。

(5)エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

【0024】(6)ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7)スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8)メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9)エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10)N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11)マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12)アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0025】本発明において(A)層に含まれる共重合体としては、重量平均分子量が2000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。さらに好ましくは、重量平均分子量が5000～300000、数平均分子量が800～250000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1～10のものである。

【0026】これら(A)層に含まれる共重合体は、それぞれ1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、(A)層を構成する全材料固形分中、50重量%以上、好ましくは55重量%以上の添加量で用いられる。この共重合体の添加量が50重量%未満であると画像形成材料の耐刷性が悪化する。

【0027】(A)層には、前記共重合体のほか、例えば、フェノール性水酸基を有する高分子化合物、具体的には、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, またはm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂などのノボラック樹脂やビロガロールアセトン樹脂を含有してもよい。

【0028】更に、米国特許第4123279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用してもよい。かかる樹脂は、1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0029】この(A)層を構成する組成物には、前記共重合体のほか、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、オニウム塩、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物、芳香族スルホン化合物、芳香族スルホン酸エステル化合物等の熱分解性であり、分解しない状態ではアルカリ水可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を併用することは、画像部の現像液へ

の溶解阻止性の向上を図る点では、好ましい。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げる事ができる。本発明において、ジアゾニウム塩が特に好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては特開平5-158230号公報記載のものがあげられる。

【0030】好適なキノンジアジド類としてはo-キノンジアジド化合物を挙げることができる。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個のo-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは熱分解により結着剤の溶解抑制能を失うことと、o-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、J. コーサー著「ライターセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons, Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたo-キノンジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号に記載されているベンゾキノン(1,2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン(1,2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0031】さらにナフトキノン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン(1,2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロール-アセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。

【0032】o-キノンジアジド化合物の添加量は好ましくは印刷版材料全固形分に対し、1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。これらの化合物は単一で使用するが、数種の混合物として使用してもよい。

【0033】オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-o-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロ

カプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0034】o-キノンジアジド化合物以外の添加剤の添加量は、好ましくは1~50重量%、更に好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%である。

【0035】また、更に感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を併用することもできる。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシ- $\Delta^4$ -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 $\alpha$ -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類および有機酸類の(A)層構成材料中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

【0036】本発明において、(A)層には、現像前の安定性を向上させるために、いわゆるワックスと呼ばれる炭素数の大きな脂肪酸またはその誘導体を添加することができる。炭素数6~32のアルキル基またはアルケニル基(例えば、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウン

デシル基等の直鎖アルキル基、14-メチルペンタデシル基、16-メチルヘプタデシル基等の分岐を有するアルキル基、1-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、1-オクテニル基、2-メチル-1-ヘプテニル基等のアルケニル基)を有する脂肪酸、脂肪酸エステル等が好ましく、この中でも、塗布溶剤に対する溶解性の点で、炭素数25以下のアルキル基、アルケニル基を有するもの好ましい。用いる化合物の具体例を挙げると、脂肪酸としては、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸等が挙げられる。脂肪酸エステルとしては、これらの脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ドデシルエステル、フェニルエステル、ナフチルエステルが挙げられる。チオ脂肪酸エステルとしては、これらの脂肪酸のメチルチオエステル、エチルチオエステル、プロピルチオエステル、ブチルチオエステル、ベンジルチオエステルが挙げられる。脂肪酸アミドとしては、これらの脂肪酸のアミド、メチルアミド、エチルアミド等が挙げられる。

【0037】これらの化合物は、それぞれ1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、全印刷版材料固形分中、0.02~10重量%、好ましくは0.2~10重量%、特に好ましくは2~10重量%の添加量で用いられる。前記一般式(A)で表される化合物の添加量が0.02重量%未満であると外傷に対する現象安定性が不十分となり、また、10重量%で効果が飽和するためこれ以上加える必要がない。

【0038】また、(A)層構成材料中には、現象条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の(A)層構成材料中に占める割合は、

0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0039】本発明における(A)層構成材料中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げることができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハログениドと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げるができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0040】画像の着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料をあげることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)などを挙げるができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、(A)層構成材料全固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で添加することができる。

【0041】更にこの(A)層構成材料中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。さらに、膜強度向上のため、長鎖脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸アミド等を添加してもよい。

【0042】本発明における層構成材料中には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全層構成材料



の0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0043】本発明の画像形成材料をネガ型として用いる場合、アルカリ不溶性膜（画像部）を形成するために、酸により架橋する物質を添加することが必要である。本発明の感光層において好適に用いられる酸により架橋する物質としては、(a)分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基またはビニルエーテル基を有し、これらの基がベンゼン環に結合している化合物、(b)N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物、(c)エポキシ系化合物等が挙げられる。

(a)分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基またはビニルエーテル基を有し、これらの基がベンゼン環に結合している化合物としては具体的には、メチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。さらに、「架橋剤ハンドブック」(山下晋三、金子東助著、大成社(株))に記載されている化合物も好ましい。特に、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、画像形成した際の画像部の強度が良好であり好ましい。具体的には、レゾール樹脂を挙げることができる。

【0044】しかしながら、これらの酸により架橋する架橋剤は熱に対して不安定であり、画像記録材料を作成したあとの保存時の安定性があまり良くない。これに対し、分子内にベンゼン環に連結する2個以上のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有し、かつ置換基を有していてもよいベンゼン環を3~5個含み、さらに分子量が1,200以下であるフェノール誘導体は、保存時の安定性も良好であり、本発明において最も好適に用いられる。このフェノール誘導体が有するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

【0045】ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0046】アルコキシメチル基を有するフェノール誘

導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0047】(b)N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、EPAと記載する)第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された単量体及びオリゴマー、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EPA第0,212,482号に開示されたアルコキシ置換化合物等が挙げられる。さらに好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0048】(c)エポキシ系化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロロヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4,026,705号公報、英国特許第1,539,192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0049】本発明において、酸により架橋する架橋剤を用いる場合の添加量は、(A)層固形分中、5~70重量%、好ましくは10~65重量%の添加量で用いられる。酸により架橋する架橋剤の添加量が5重量%未満であると画像記録した際の画像部の膜強度が悪化し、また、70重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。これらの酸により架橋する架橋剤は単独で使用しても良く、また2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0050】この画像形成材料の支持体上に塗布される(A)層を構成する全材料の塗布量は、0.5~4.0g/m<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましく、0.5g/m<sup>2</sup>未満であると耐刷性の向上効果が不十分となり、4.0g/m<sup>2</sup>を超えるととなり、いずれも好ましくない。

【0051】本発明の画像形成材料においては、支持体上に前記特定の共重合体により形成された(A)層の上に、さらに(B)フェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性樹脂を50重量%以上含有する層を形成する。

【0052】(B)層を構成する主要成分であるフェノール性水酸基を有する樹脂としては、例えばフェノール

ホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-/*p*-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール (*m*-, *p*-, または *m*-/*p*-混合のいずれでもよい) 混合ホルムアルデヒド樹脂などのノボラック樹脂を挙げることができる。

【0053】これらのフェノール性水酸基を有する樹脂は、重量平均分子量が500~20000で数平均分子量が200~10000のものが好ましい。更に、米国特許第4123279号明細書に記載されているように、*t*-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用してもよい。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、1種類あるいは2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0054】また、この(B)層には、フェノール性水酸基を有する樹脂とともに、光を吸収して発熱する化合物が含まれる。この光を吸収して発熱する化合物とは、700以上、好ましくは750~1200nmの赤外域に光吸収域があり、この波長の範囲の光において、光/熱変換能を発現するものを指し、具体的には、この波長域の光を吸収し熱を発生する種々の顔料もしくは染料を用いる事ができる。顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0055】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ベリレンおよびベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0056】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)および「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)

に記載されている。

【0057】顔料の粒径は0.01 $\mu$ m~10 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.05 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 $\mu$ m未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 $\mu$ mを越えると感光層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、ディスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0058】染料としては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料などの染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、もしくは染料のうち赤外光、もしくは近赤外光を吸収するものが、赤外光もしくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0059】そのような赤外光、もしくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、もしくは近赤外光を吸収する染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0060】また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-2161

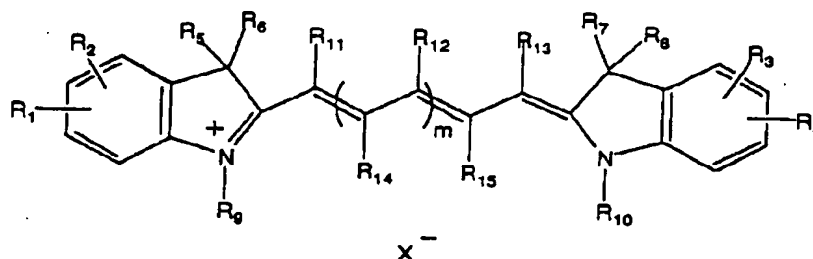
46号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125等は特に好ましく用いられる。

【0061】また、染料として特に好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式

(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの顔料もしくは染料は、

(B)層構成材料全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10重量%の割合で添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満である

一般式(I)



【0064】前記化合物は、光を吸収して熱を発生する性質を有し、しかも700nm~1200nmの赤外域に吸収域をもち、さらにアルカリ水溶液可溶性樹脂との相溶性も良好であり、塩基性染料であり、分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ水可溶性樹脂と相互作用する基を有するために該樹脂と相互作用して、そのアルカリ水可溶性を制御することができ、本発明に好適に用いることができる。

【0065】前記一般式(I)中、R1~R4は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、R1とR2、R3とR4はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここで、R1~R4としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。R5~R10は、それぞれ独立に置換基を有しても良い炭素数1~12のアルキル基を表し、ここで、R5~R10としては、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シ

と感度が低くなり、また50重量%を越えると感光層の均一性が失われ、記録層の耐久性が悪くなる。これらの染料もしくは顔料は(B)層に添加されるのは必須であるが、その他の層、例えば先に説明した(A)層に添加してもよい。

【0062】本発明においては、(B)層に含まれる光を吸収して発熱する化合物として、(B)層の構成材料であるフェノール性水酸基を有する樹脂と相溶することにより該樹脂のアルカリ水への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物を添加することもでき、その化合物としては、例えば、下記一般式(I)で表されるものが挙げられる。

【0063】

【化5】

クロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。

【0066】R11~R13は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数1~8のアルキル基を表し、ここで、R12は、R11又はR13と結合して環構造を形成していてもよく、m>2の場合は、複数のR12同士が結合して環構造を形成していてもよい。R11~R13としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、R12同士が結合してなるシクロペンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、mは1~8の整数を表し、好ましくは1~3である。R14~R15は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有しても良い炭素数1~8のアルキル基を表し、R14はR15と結合して環構造を形成していてもよく、m>2の場合は、複数のR14同士が結合して環構造を形成していてもよい。R14~R15としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、R14同士が結合してなるシクロペンチル環、シク

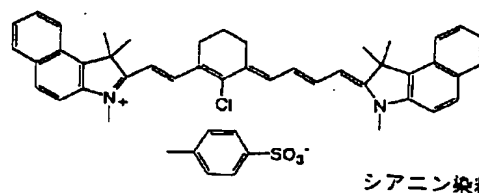
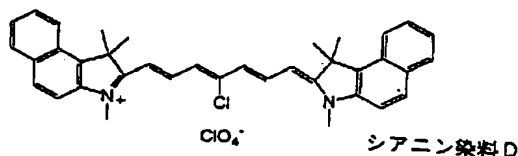
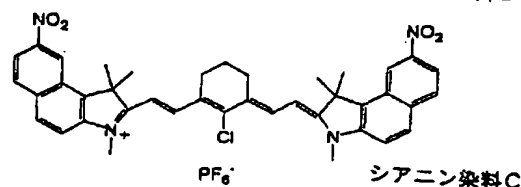
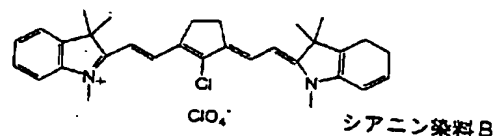
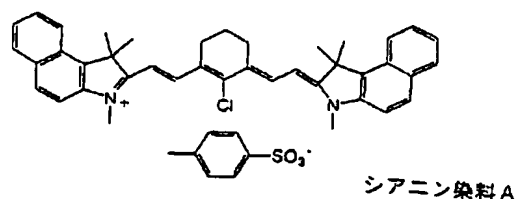
ロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 $m$ は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。

【0067】前記一般式(1)において、 $X^-$ で示されるアニオンの具体例としては、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ- $\alpha$ -ナフトルスルホン酸、5-スルホナリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好適である。

【0068】前記一般式(1)で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明はこの具体例に制限されるものではない。

【0069】

【化6】



【0070】本発明において、(B)層に前記のシアニン染料の如き化合物を用いる場合、この化合物の添加量は、アルカリ水溶液可溶性樹脂に対して、99/1～70/30の範囲が感度の観点から好ましく、99/1～75/25の範囲がより好ましい。

【0071】この(B)層を構成する組成物には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。

(B)層に用いする添加剤としては、前記(A)層を構成する組成物に添加しうるものとして、説明した各種添加剤を同様に挙げることができる。また、本発明をネガ型画像形成材料として用いるときには、この(B)層にも(A)層と同様に架橋剤を添加することが好ましい。

【0072】通常、これらの感光層は上記各成分を溶媒に溶かして、支持体上に塗布することにより製造することができるが、二層を通常の方法で順次、塗布して形成すると、二層の界面において溶剤等の影響による相溶がおこり、(A)層と(B)層とが明確に分離されない事態が生じ、本発明の効果を減じる虞がある。従って、本発明の画像形成材料を製造するに当たっては、2つの層を分離して形成する必要がある。

【0073】この方法としては、例えば、(A)層に含まれる共重合体と、(B)層に含まれるアルカリ可溶性

樹脂との溶剤溶解性の差を利用する方法、二層目を塗布した後、急速に溶剤を乾燥、除去させる方法等が挙げられる。以下、これらの方法について詳述するが、二層を分離して塗布する方法はこれらに限定されるものではない。

【0074】(A)層に含まれる共重合体と(B)層に含まれるアルカリ水溶液可溶性樹脂との溶剤溶解性の差を利用する方法は、アルカリ水溶液可溶性樹脂を塗布する際に、(A)層に含まれる特定共重合体及びこれと併用される共重合体のいずれもが不溶な溶媒系を用いるものである。これにより、二層塗布を行っても、各層を明確に分離して塗膜にすることが可能になる。例えば、メチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等のアルカリ水溶液可溶性樹脂を溶解する溶剤に不溶な

(A)層成分を構成する特定モノマーを共重合成分として含む共重合体を選択し、該(A)層成分を構成する共重合体を溶解する溶剤系を用いて該共重合体主体とする(A)層を塗布・乾燥し、その後、アルカリ水溶液可溶性樹脂を主体とする(B)層をメチルエチルケトンや1-メトキシ-2-プロパノール等(A)層成分を溶解しない溶剤を用いて塗布することにより二層化が可能になる。

【0075】一方、二層目を塗布後に極めて速く溶剤を乾燥させる方法は、ウェブの走行方向に対してほぼ直角に設置したスリットノズルより高圧エアーを吹きつけることや、蒸気等の加熱媒体を内部に供給されたロール(加熱ロール)よりウェブの下面から伝導熱として熱エネルギーを与えること、あるいはそれらを組み合わせることにより達成できる。第一層(A)塗布乾燥して層形成した後、第二層(B)を形成する際に用いられる連続塗布乾燥を実施する装置の一構成例を図1に示す。図1の装置は、例えば支持体として粗面化されたアルミニウムウェブを用い、この支持体上に予め第一層を塗設した第一層塗設物に対し、第二層塗設するものである。

【0076】図1の装置は、第一層塗設物1に対し、第二層用塗布液を塗布する塗布ヘッド2と、熱風による乾燥および高圧エアーを吹き付け高速乾燥を行う第一乾燥ゾーン3と、熱風による乾燥を行う第二乾燥ゾーン4が備えられ、第一乾燥ゾーン3には、熱風を送るための給気口5と高速乾燥を行うための高圧風発生装置9、熱交換器10、圧力計11、高圧風吹き出しノズル12および風量調節ダンパー18、19と、熱風を系外に排出するための排気口6とが設置されている。また第二乾燥ゾーン4には熱風を送るための給気口7と熱風系外に排出するための排気口8とが設置されている。さらにこの装置の適宜の位置にはアルミニウムウェブ1を搬送するためのガイドロール13～17が設置されている。

【0077】このような装置では、5～150ml/minで連続走行する第一層((A)層)塗設物1は塗布ヘッド2により第二層((B)層)用塗布液が5～40ml/m<sup>2</sup>

の割合で塗布され、その後第1乾燥ゾーン3へ案内され、通常温度50～150℃の第一層塗布物1に対して乾燥が進行する。蒸発した溶剤ガスは熱風に伴い排気口6より系外にだされる。この第1乾燥ゾーン3内入口付近で熱風による乾燥を受けた段階では、通常、第二層塗膜は未乾燥状態である。

【0078】この未乾燥状態の第二層塗膜は、その搬送位置に第一層塗設物1の進行方向とほぼ直角に設置された高速吹き出しノズル12から吹き出した高速風により極めて急速に乾燥される。

【0079】高速吹き出しノズル12へはコンプレッサーあるいは高圧ブローアからなる高圧風発生装置9により生成した高圧エアーを熱交換器10により50℃～200℃に加熱し風量調節ダンパー18、19により所望の風量に調節した後、供給する。これにより所望の温度および風速のスリット状の高圧エアーを未乾燥状態の第二層塗膜に激しく衝突させることにより極めて短時間に急速に溶剤を蒸発させ第二層を形成させることができる。通常高圧風のノズル12内圧力は300mmAq(H<sub>2</sub>O)～3kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは1000mmAq～1kg/cm<sup>2</sup>である。高速風吹き出しノズル12の吹き出し風の風速は20m/s～300m/s程度である。また高速吹き出しノズル12のスリット間幅は0.1mm～5mm程度であるが、0.3mm～1mmの範囲が望ましい。さらに高圧風の第一層塗設物1への吹き付け角度は0°～90°までであるが、10°～60°が好適である。なお、ノズルの本数は図表示では2本としているが、乾燥負荷に応じ1～8本程度とすることができる。

【0080】このようにして第1乾燥ゾーン3で高速乾燥され、第二層用の塗膜が形成される。その後、第二層が形成された第一層塗布物は第2乾燥ゾーンに案内され、給気口7からの100℃～150℃の熱風により加熱される。これにより、膜内に微量に残留する残留溶剤量が30～200mg/m<sup>2</sup>の範囲に制御される。また、溶剤、溶剤ガスは熱風とともに排気口8から系外に排出される。そして、これらの乾燥操作により所望の二層化塗布を達成することができる。

【0081】また、本発明の画像形成材料の感光層形成にあたっては、後者の方法を実施するものとして、上記のような高速風による乾燥を行うかわりに加熱ロールによる乾燥を行ってもよく、この場合の装置としては、例えば図1において高圧風発生装置9、熱交換器10、圧力計11、高圧風吹き出しノズル12および風量調節ダンパー18、19を設置しないものとし、ガイドロール14を加熱ロールとした構成のものなどが挙げられる。このような場合は、蒸気等の加熱媒体をロール内部に供給することによりロールの表面温度を80℃～200℃に加熱することができる。このような加熱ロール表面と第一層塗布物1のアルミニウムウェブとで熱エネルギーを与えることができ、乾燥が可能になる。

【0082】さらには、高速風による乾燥と加熱ロールによる乾燥とを併用することでもこの急速溶媒除去の方法を実施することができる。この場合の装置としては、例えば図1においてガイドロール14を上記と同じ加熱ロールとした構成のものを用いればよく、より急激に溶剤を蒸発させることができる。

【0083】なお、図1などのような上記例では、第1乾燥ゾーン3で熱風乾燥を行ってから熱風乾燥と高圧風による乾燥や加熱ロールによる乾燥とを併せて行うようにしているが、最初の熱風乾燥を省き、塗布後直ちに高圧風による乾燥を行うものとしてもかまわない。

【0084】本発明の画像形成材料の製造では、図1のような塗布乾燥装置を用い、連続的に塗布乾燥することが効率的で、且つ、配合の自由度を広げうる観点から好ましい。また、第一層の塗布・乾燥も第二層用と同様の装置を第二層の塗布・乾燥用の装置の上流に設けて行い、さらに、支持体の粗面化も第一層の塗布・乾燥用の装置の塗布ヘッドの上流に粗面化手段を設けるなどして行い、支持体を連続走向させて連続的に行うことが生産性を向上させる上で好ましい。

【0085】本発明の感光性画像形成材料における

(A) (a-1) ~ (a-3) のうち少なくとも一つを共重合成分として10モル%以上含む共重合体を50重量%以上含有する層と、(B) アルカリ水溶液可溶性ノボラック樹脂を50重量%以上含有する層との比率は、任意であるが、重量比10:90~95:5の範囲、特に20:80~90:10の範囲が好ましい。

【0086】支持体に塗布する感光液は、これらの成分を好適な溶媒に溶解して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0087】本発明に使用される支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記のごとき金属がラミネート、もしくは蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が含まれる。本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミ

ニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0088】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理および中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0089】陽極酸化の処理条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm<sup>2</sup>、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m<sup>2</sup>より少ないと耐刷性が不十分であったり、画像形成材料の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明に使用される親水化処理としては、米国特許第2,71

4,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号および第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えばケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるかまたは電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウムおよび米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法などが用いられる。

【0090】本発明の画像形成材料は、支持体上に感光層として、（A）層と（B）層を設けたものであるが、必要に応じて（A）層と支持体の間に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0091】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpH1～12の範囲に調整することもできる。また、画像形成材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。有機下塗層の被覆量は、2～200mg/m<sup>2</sup>が適当であり、好ましくは5～100mg/m<sup>2</sup>である。上

記の被覆量が2mg/m<sup>2</sup>よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m<sup>2</sup>より大きくても同様である。本発明の画像形成材料には、必要に応じて感光層の上に保護層を設けてもよい。保護層成分としては、ポリビニルアルコールや通常の感光性画像形成材料に用いられるマツト材料等が挙げられる。

【0092】上記のようにして作成された画像形成材料は、通常、像露光、現像処理を施される。本発明においては、像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域において、700nm以上の発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0093】本発明の画像形成材料の現像液および補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同トリチウムなどの無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素SiO<sub>2</sub>とアルカリ金属酸化物MOの比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号公報、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0094】更に自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換する事なく、多量のPS版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。現像液および補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的が必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤があげられる。更に現像液および補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸、亜硫酸水

素酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩等の還元剤、更に有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。上記現像液および補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像形成材料を印刷版として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせることができる。

【0095】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0096】本発明の画像形成材料を感光性平版印刷版として使用する場合について説明する。画像露光し、現像し、水洗及び／又はリンス及び／又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば原画フィルムのフィルムエッジ跡など）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行なわれる。このような消去は、例えば特公平 2-13293 号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行なう方法が好ましいが、特開平 59-174842 号公報に記載されているようなオブティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

【0097】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 61-2518 号、同 55-28062 号、特開昭 62-31859 号、同 61-159655 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布などが適用される。また、塗布した後でスキージ、あるいは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

【0098】整面液の塗布量は一般に 0.03～0.8 g/m<sup>2</sup>（乾燥重量）が適当である。整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニング

プロセッサ（たとえば富士写真フィルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）などで高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で 1～20 分の範囲が好ましい。

【0099】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引きなどの従来より行なわれている処理を施すことができるが水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0100】

【実施例】以下、本発明を実施例に従って説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

【0101】〔（A）成分共重合体の合成〕

合成例 1（共重合体 1）

攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた 500 ml 三口フラスコにメタクリル酸 31.0 g（0.36 モル）、クロロギ酸エチル 39.1 g（0.36 モル）及びアセトニトリル 200 ml を入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン 36.4 g（0.36 モル）を約 1 時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で 30 分間混合物を攪拌した。

【0102】この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド 51.7 g（0.30 モル）を加え、油浴にて 70℃に温めながら混合物を 1 時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水 1 リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30 分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水 500 ml でスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することにより N-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミドの白色固体が得られた（収量 46.9 g）。

【0103】次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた 1000 ml 三口フラスコに、N-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミド 5.04 g（0.0210 モル）、メタクリル酸エチル 2.05 g（0.0180 モル）、アクリロニトリル 1.11 g（0.021 モル）及び N,N-ジメチルアセトアミド 20 g を入れ、湯水浴により 65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」（和光純薬（株）製）0.15 g を加え 65℃に保ちながら窒素気流下 2 時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらに N-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミド 5.04 g、メタクリル酸エチル 2.05 g、アクリロニトリル 1.11 g、N,N-ジメチルアセトアミド 20 g 及び「V-65」0.15 g の混合物を 2 時間かけて滴下ロ



ートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を撹拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を撹拌しながら投入し、30分混合物を撹拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの共重合体1の重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ53,000であった。

#### 【0104】合成例2（共重合体2）

合成例1の重合反応において、N-（p-アミノスルホンルフェニル）メタクリルアミド5.04g（0.0210モル）をN-（p-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド3.72g（0.0210モル）に変えた以外は、合成例1と同様に重合反応を行い、重量平均分子量（ポリスチレン標準）47,000の共重合体2を得

##### 下塗り液

β-アラニン	0.5g
メタノール	95g
水	5g

#### 【0107】実施例1

得られた基板に以下の感光液A1を塗布し、100℃で2分間乾燥して、（A）層を形成した。乾燥後の塗布量は1.4g/m<sup>2</sup>であった。その後、以下の感光液B1

##### 感光液A1

共重合体1	0.75g
シアニン染料A	0.04g
p-トルエンスルホン酸	0.002g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.05g
ビクトリアピュアブルー（BOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料）	0.015g
g フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.02g
γ-ブチラクトン	8g
メチルエチルケトン	7g
1-メトキシ-2-プロパノール	7g

##### 感光液B1

m, p-クレゾールノボラック（m/p比=6/4、重量平均分子量4000）	0.25g
シアニン染料A	0.05g
ステアリン酸n-ドデシル	0.02g
フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.05g
メチルエチルケトン	7g
1-メトキシ-2-プロパノール	7g

#### 【0109】実施例2

得られた基板に以下の感光液A2を塗布を塗布し、100℃で2分間乾燥して、（A）層を形成した。乾燥後の塗布量は1.5g/m<sup>2</sup>であった。その後、以下の感光液B2を塗布し、以下の方法で乾燥した。即ち、前記図

た。

【0105】〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのバミス水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m<sup>2</sup>であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm<sup>2</sup>で3g/m<sup>2</sup>の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、下記下塗り液を塗布し、塗膜を90℃で1分乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0106】

を塗布し、100℃で2分間乾燥して、（B）層を形成し、平版印刷版を得た。乾燥後の感光液の合計塗布量は2.0g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0108】

共重合体1	0.75g
シアニン染料A	0.04g
p-トルエンスルホン酸	0.002g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.05g
ビクトリアピュアブルー（BOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料）	0.015g
g フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.02g
γ-ブチラクトン	8g
メチルエチルケトン	7g
1-メトキシ-2-プロパノール	7g

1に示した乾燥ゾーンを用い、塗布後直ちにスリットノズル12より3000nmHgの高圧エアの吹き付けと、ガイドロール14を加熱ロールに変更して130℃の加熱を併せて行って、（B）層を形成し、平版印刷版を得た。乾燥後の感光液の合計塗布量は2.0g/m<sup>2</sup>であつ

た。

### 感光液A2

m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、 重量平均分子量4000)	0.75 g
共重合体2	0.10 g
シアニン染料B	0.3 g
2, 6-ビスヒドロキシメチル-p-クレゾール	0.02 g
p-トルエンスルホン酸	0.005 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.01 g
ビクトリアピュアブルー (BOHの対アニオンを1-ナフタレン スルホン酸アニオンにした染料)	0.015
g フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.02 g
メチルエチルケトン	12 g
1-メトキシ-2-プロパノール	10 g

### 感光液B2

m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、 重量平均分子量4000)	0.25 g
シアニン染料B	0.07 g
ステアリン酸n-ドデシル	0.02 g
フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、 大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.05 g
メチルエチルケトン	7 g
1-メトキシ-2-プロパノール	7 g

#### 【0110】比較例1

得られた基板に、実施例1において用いた感光液A1のみを塗布し、100℃で2分間乾燥して、感光層を形成して、平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は1.4 g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0111】比較例2

得られた基板に、実施例1で用いた感光液A1のうち、共重合体1をm, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量4000) に代えたほかは全く同様のものを塗布し、100℃で2分間乾燥して、感光層を形成して、平版印刷版を得た。乾燥後の塗布量は1.4 g/m<sup>2</sup>であった。

【0112】〔平版印刷版の性能評価〕前記のようにして作成した実施例1、2、比較例1、2の平版印刷版について、下記の基準により性能評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0113】〔感度及び現像ラチチュード〕得られた平版印刷版を、出力500mW、波長830nm、ビーム径17μm (1/e<sup>2</sup>) の半導体レーザを用いて主走査速度5m/秒にて露光した後、富士写真フイルム (株) 製現像液、DP-4、リンス液FR-3 (1:7) を仕

込んだ自動現像機 (富士写真フイルム (株) 製: 「PSプロセッサ900VR」) を用いて現像した。その際、DP-4は1:8で希釈したものと1:6で希釈したものの二水準を使用し、それぞれの現像液にて得られた非画像部の線幅を測定し、その線幅に相当するレーザーの照射エネルギーを求めて、これを感度とした。そして、標準である1:8で希釈したものと、1:6で希釈したものととの差を記録した。その差が小さいほど現像ラチチュードが良好であり、20mJ/cm<sup>2</sup> 以下であれば、実用可能なレベルである。

〔耐刷性〕DP-4 (1:8) を用いて現像した平版印刷版を用いて、ハイデルベルク社製のハイデルKORD機で上質紙に印刷した。5000枚印刷毎にクリーナー液 (富士写真フイルム (株) 製: 「プレートクリーナーCL2」) で版面を拭きながら印刷した。それぞれの最終印刷枚数を表1に示す。ここで、最終印刷枚数とは、平版印刷版の感光層が膜減りを起こし部分的にインキがつかなくなる、いわゆる版飛びを起こすまでの枚数である。

#### 【0114】

【表1】

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )		現像ラチュード* (1:8)-(1:6)	印刷枚数 (万枚)
	DP-4 (1:8)	DP-4 (1:8)		
実施例 1	150	140	10	5.0
実施例 2	150	140	10	4.5
比較例 1	140	80	60	4.0
比較例 2	150	90	60	1.5

【0115】表1から、本発明に掛かる平版印刷版は、  
(A)層と、(B)層という二層構造の感光層を有して  
おり、比較例1、2との対比において、現像ラチュー  
ド及び耐刷性に優れており、感度も良好であることがわ  
かる。一方、(A)層のみを感光層とした比較例は現像  
ラチュードに劣り、特に本発明の特有のモノマーを有  
する共重合体を用いなかった比較例2は、耐刷性が極め  
て低いことがわかる。

【0116】

【発明の効果】本発明の赤外線レーザ用感光性画像形成  
材料によれば、アルカリ水溶液可溶性高分子化合物を用  
いた記録層の画像形成性の低さが改善され、取扱い場所  
に制限がなく、かつ現像液の濃度に対する感度の安定  
性、即ち現像ラチュードが良好で、耐刷性に優れたダ  
イレクト製版用画像形成材料に感度よく、好適に使用し  
得るという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像形成材料の製造に用いる連続塗  
布乾燥装置の一態様を示す概略構成図である。

【符号の説明】

- 1 第一層塗布物
- 2 塗布ヘッド
- 3 第1乾燥ゾーン
- 4 第2乾燥ゾーン
- 5 吸気口(第1乾燥ゾーン)
- 6 排気口(第1乾燥ゾーン)
- 7 吸気口(第2乾燥ゾーン)
- 8 排気口(第2乾燥ゾーン)
- 9 高圧風発生装置
- 10 熱交換器
- 11 圧力計
- 12 高圧風吹き出しノズル
- 13、14、15、16、17 ガイドロール
- 18、19 風量調節ダンパー

【図1】

